

## TRADE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

DD

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DANG, Doris  
Elf Atochem S.A.  
DCRD/DPI  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris la Défense Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 06 septembre 2000 (06.09.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1506	
Demande internationale no PCT/FR00/01579	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant      ☐ l'inventeur      ☐ le mandataire      ☐ le représentant commun

Nom et adresse

ELF ATOCHEM S.A.  
4/8, cours Michelet  
F-92800 Puteaux  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne      ☒ le nom      ☐ l'adresse      ☐ la nationalité      ☐ le domicile

Nom et adresse

ATOFINA  
4/8, cours Michelet  
F-92800 Puteaux  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur      ☐ aux offices désignés concernés  
☒ à l'administration chargée de la recherche internationale      ☐ aux offices élus concernés  
☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international      ☐ autre destinataire:
Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Simin Baharlou

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1506-DD/MD	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01579	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 16/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C277/02		
Déposant ATOFINA et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/08/2000	Date d'achèvement du présent rapport 27.11.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Kurlandczyk, A N° de téléphone +49 89 2399 8332 

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01579

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17.)*) :

### Description, pages:

1-5 version initiale

### Revendications, N°:

1-9 version initiale

### Dessins, feuilles:

1/3-3/3 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01579

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Point V**

La demanderesse a découvert que lorsqu'on prépare du bicarbonate d'aminoguanidine (BAG) à partir du cyanamide et d'hydrazine il est possible d'obtenir des rendements en BAG égaux ou supérieurs à ceux atteints avec des procédés mettant en oeuvre un gros excès de cyanamide (voir les documents cités dans la description qui sont cités dans le rapport de recherche) lorsque on opère avec un léger défaut en cyanamide par rapport à la stoechiométrie.

La demanderesse a aussi trouvé des BAG ayant de nouvelles formes structurales selon la revendication 9 en particulier lorsque la température de la réaction est comprise entre 40 et 50°C (voir page 2, lignes 22-25). L'état de la technique cité est silencieux en ce qui concerne les formes structurales des BAG déjà obtenus. Comme dans cet état de technique antérieur les températures de réactions sont toujours inférieures ou supérieures à l'intervalle 40-50 °c, il n'y a pas de raison de douter de la nouveauté des BAG selon la revendication 9.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

10/031,113

6

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AM 1506	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01579	International filing date (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)	Priority date (day/month/year) 16 July 1999 (16.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 277/02		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 August 2000 (30.08.00)	Date of completion of this report 27 November 2000 (27.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01579

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-5, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages 1-9, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
 pages 1/3-3/3, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The applicant has discovered that when aminoguanidine bicarbonate (AGBC) is prepared from cyanamide and hydrazine, the resulting AGBC yields can be the same as or higher than those achieved with methods using a large excess of cyanamide (see the documents cited both in the description and in the search report) when operating with a slightly sub-stoichiometric amount of cyanamide.

The applicant has also found AGBCs having novel structural forms according to claim 9, particularly when the reaction temperature is between 40 and 50 °C (see page 2, lines 22-25). The prior art cited is silent on the subject of the structural forms of the previously obtained AGBCs. Since the reaction temperatures in said prior art are always lower or higher than the range 40-50 °C, there is no reason to doubt the novelty of the AGBCs according to claim 9.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1506-DD/MD	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01579	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 16/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C277/02		
Déposant ATOFINA et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.  
☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/08/2000	Date d'achèvement du présent rapport 27.11.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Kurlandczyk, A  N° de téléphone +49 89 2399 8332 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT D'EXAM PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01579

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

### Description, pages:

1-5 version initiale

### Revendications, N°:

1-9 version initiale

### Dessins, feuilles:

1/3-3/3 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01579

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-9
	Non : Revendications

- 2. Citations et explications**  
**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Point V**

La demanderesse a découvert que lorsqu'on prépare du bicarbonate d'aminoguanidine (BAG) à partir du cyanamide et d'hydrazine il est possible d'obtenir des rendements en BAG égaux ou supérieurs à ceux atteints avec des procédés mettant en oeuvre un gros excès de cyanamide (voir les documents cités dans la description qui sont cités dans le rapport de recherche) lorsque on opère avec un léger défaut en cyanamide par rapport à la stoechiométrie.

La demanderesse a aussi trouvé des BAG ayant de nouvelles formes structurales selon la revendication 9 en particulier lorsque la température de la réaction est comprise entre 40 et 50°C (voir page 2, lignes 22-25). L'état de la technique citée est silencieux en ce qui concerne les formes structurales des BAG déjà obtenus. Comme dans cet état de technique antérieur les températures de réactions sont toujours inférieures ou supérieures à l'intervalle 40-50 °c, il n'y a pas de raison de douter de la nouveauté des BAG selon la revendication 9.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/05752 A1**

(51) Classification internationale des brevets:  
C07C 277/02, 279/02

(74) Mandataire: DANG, Doris; Elf Atochem S.A.,  
DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091  
Paris la Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01579

(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 8 juin 2000 (08.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/09257 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*):  
BOSSOUTROT, Jean-Michel [FR/FR]; 11, avenue  
de Gadagne, F-69230 Saint-Genis Laval (FR).  
BOURDAUDUCQ, Paul [FR/FR]; 8, rue des Anémones,  
F-69630 Chaponost (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: AMINOGUANIDINE BICARBONATE WITH PARTICULAR PROPERTIES AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: BICARBONATE D'AMINOGUANIDINE DE PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES ET SON PROCÉDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making aminoguanidine bicarbonate from an aqueous solution of cyanamide and an aqueous solution of hydrazine hydrate in the presence of CO<sub>2</sub>. The invention is characterised in that it consists in proceeding with an amount of cyanide slightly higher than the stoichiometric quantity. The invention also concerns quasi-spherical agglomerates of aminoguanidine bicarbonate crystals.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine à partir d'une solution aqueuse de cyanamide et d'une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine en présence de CO<sub>2</sub> caractérisé en ce que l'on opère avec un léger défaut en cyanamide par rapport à la stoechiométrie. Elle a également pour objet des agglomérats quasi sphériques de cristaux de bicarbonate d'aminoguanidine.

WO 01/05752 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BICARBONATE D'AMINO GUANIDINE DE PROPRIETES PARTICULIERES ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne un procédé de fabrication de  
5 bicarbonate d'aminoguanidine. Elle a également pour objet un bicarbonate d'aminoguanidine de propriétés particulières.

La fabrication du bicarbonate d'aminoguanidine (BAG) par réaction d'une solution aqueuse de cyanamide avec de l'hydrazine suivie d'une addition de  $\text{CO}_2$  est connue. Comme la mise en contact du cyanamide  
10 avec de l'hydrazine en milieu alcalin conduit également à la dimérisation de la cyanamide, il est nécessaire de mettre en œuvre un gros excès de cyanamide pour atteindre un rendement en bicarbonate d'aminoguanidine convenable.

Ainsi le brevet DD 689 191 nous enseigne d'opérer avec un excès  
15 de 100 % de cyanamide (i.e. rapport molaire cyanamide/hydrazine = 2/1) pour obtenir un rendement (ramené à l'hydrazine utilisée) de 80 % en BAG, au bout de 60 heures de réaction. Un rendement en BAG d'environ 90 % peut être atteint au bout de 27 heures de réaction lorsqu'on met en œuvre des solutions concentrées en cyanamide et hydrazine avec un  
20 excès de 100 % de cyanamide (DD 730331).

Le cyanamide étant un produit très coûteux, des tentatives pour réduire cet excès ont fait l'objet de nombreux travaux.

En effet, le brevet SU 981 314 divulgue un rapport molaire, cyanamide/hydrazine compris entre 1,25 et 1,8. Il est indiqué qu'un  
25 rendement en BAG (ramené à l'hydrazine) de 95 % est obtenu avec un rapport molaire cyanamide/hydrazine de 1,8. Il nous enseigne également que les rendements chutent à 90 et 85 % pour des rapports molaires de 1,5 et 1,25 respectivement.

La même tendance a été observée par d'autres auteurs. Ainsi, une  
30 chute d'environ 12 points en rendement a été enregistrée lorsque le rapport molaire cyanamide/hydrazine passait de 1,2 à 1 (DD 249009).

L'ensemble de la littérature dans ce domaine incite l'homme de métier à travailler avec un excès de cyanamide pour obtenir un rendement élevé en bicarbonate d'aminoguanidine.

La société déposante a mis au point un procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine à partir du cyanamide et d'hydrazine et a observé, de façon surprenante, en opérant avec un léger défaut en cyanamide par rapport à la quantité stœchiométrique, des rendements en  
5 BAG aussi élevés, voire supérieurs, à ceux atteints avec des procédés mettant en œuvre un gros excès en cyanamide.

Selon la présente invention, le procédé consiste à faire réagir une solution aqueuse de cyanamide avec une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine en présence de  $\text{CO}_2$  caractérisé en ce que l'on opère avec un  
10 léger défaut en cyanamide par rapport à la stœchiométrie.

Le rapport molaire cyanamide/hydrazine mis en jeu est de préférence compris entre 0,80 et 0,99 et avantageusement compris entre 0,85 et 0,95.

Le pH du milieu réactionnel est en général compris entre 6,5 et 8,  
15 de préférence compris entre 7 et 7,3. Le pH peut être ajusté par tout moyen convenable et notamment à l'aide du  $\text{CO}_2$ .

La concentration des solutions aqueuses peut varier dans des larges limites. On préfère le plus souvent utiliser une solution aqueuse de cyanamide de concentration comprise entre 15 et 50 % en poids. La  
20 concentration en hydrazine dans la solution aqueuse est avantageusement comprise entre 15 et 64 % en poids.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 35 et 70°C. Une température comprise entre 40 et 50°C a conduit à un bicarbonate d'aminoguanidine présentant une structure et des  
25 propriétés spécifiques très intéressantes commercialement.

Un mode de réalisation consiste à ajuster à l'aide du  $\text{CO}_2$  (gaz carbonique) le pH de la solution d'hydrate d'hydrazine jusqu'à la valeur souhaitée, puis à introduire une solution aqueuse de cyanamide dès que la température de la solution d'hydrazine est portée à environ quelques  
30 degrés en dessous de celle choisie pour la réaction.

Le pH du milieu réactionnel est maintenu à l'aide du  $\text{CO}_2$  à la valeur souhaitée pendant l'introduction, ou coulée, de la solution de cyanamide et toute la durée de réaction.

Un autre mode de réalisation consiste à ajouter simultanément une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine et du gaz carbonique à une solution aqueuse de cyanamide initialement portée à environ quelques degrés en dessous de celle choisie pour la réaction.

5        Quel que soit le mode de réalisation, la durée totale de la réaction est en général comprise entre 6 et 15 heures et de préférence comprise entre 7 et 10 heures. La durée de la coulée de cyanamide ou d'hydrate d'hydrazine est en général comprise entre 1 et 3 heures et de préférence voisine de 2 heures.

10        A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante et le bicarbonate d'aminoguanidine ainsi obtenu est essoré ou filtré et éventuellement séché.

      Avec le procédé selon l'invention, des rendements supérieurs à 90 % et de préférence supérieurs à 95 % sont obtenus et avec une pureté  
15        supérieure à 99 %, voire même supérieure à 99,5 %.

      La présente invention a également pour objet, un bicarbonate d'aminoguanidine ayant une structure et des propriétés spécifiques particulières. Il est caractérisé par un agglomérat quasi sphérique de cristaux de diamètre moyen compris entre 80 et 500  $\mu\text{m}$ . L'agglomérat a  
20        de préférence un diamètre moyen compris entre 100 et 250  $\mu\text{m}$ , le diamètre moyen étant déterminé par la granulométrie laser.

      Le bicarbonate d'aminoguanidine selon l'invention présente en outre l'avantage de se séparer facilement du milieu réactionnel par tout moyen connu, par exemple filtration ou essorage et séchage, se  
25        distinguant ainsi des cristaux plaquettaires.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 30        Exemple 1

      On charge à température ambiante dans un réacteur d'un litre, 110,9 g d'hydrate d'hydrazine à 99,2 % de pureté (2,2 moles) et 300 g d'eau déminéralisée. Le pH de la solution aqueuse est voisin de 11. Puis on fait buller du gaz carbonique dans la solution aqueuse pendant environ  
35        1 heure, ce qui représente 58 g ou 1,3 mole de  $\text{CO}_2$ , jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 7, tout en portant la température de la solution à environ 40°C.

On coule ensuite pendant environ 2 heures, 171,4 g d'une solution aqueuse de cyanamide à 49 % (2 moles) tout en continuant l'addition de  $\text{CO}_2$  de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel voisin de 7. Pendant la coulée, la température du milieu est portée à 45°C et le milieu est maintenu à cette température pendant 8 heures avec ajustement du pH à une valeur voisine de 7 par petites additions de  $\text{CO}_2$ .

La quantité totale de  $\text{CO}_2$  ajouté est de 104 g soit 2,36 moles.

A la fin de la réaction, on laisse refroidir le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante puis on filtre et on lave les cristaux de BAG avec 250 ml d'eau et enfin on les sèche sous vide à une température comprise entre 35 et 40°C.

On obtient après séchage 260 g de cristaux de pureté 99,7 %, déterminée par dosage à l'acide perchlorique. Le rendement brut par rapport au cyanamide est de 95,6 %.

Les cristaux obtenus sont sous forme d'agglomérats quasi sphérique (cliché N° 1 par microscopie électronique à balayage).

#### Exemple 2

On opère comme décrit à l'exemple 1, sauf que la solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine est portée à 55°C au lieu de 40°C et que lors de l'ajout du cyanamide, le milieu réactionnel est porté à 65°C et est maintenu à cette température pendant 4 heures.

On obtient après séchage 261,1 g de cristaux sous forme de plaquettes (cliché N° 2) avec une pureté de 99,6 %. Le rendement brut par rapport au cyanamide est de 96 %.

#### Exemple 3

On extrapole l'exemple 1 à l'échelle industrielle, en utilisant un réacteur de 15 m<sup>3</sup>.

Au bout de 20 minutes d'essorage, les agglomérats contiennent un taux d'humidité de 7 % seulement. A la fin de l'essorage, les agglomérats sont quasi sphériques du type de l'exemple 1 avec une distribution granulométrique resserré exempte de fines particules, inférieures à 40  $\mu\text{m}$  de diamètre.

#### Exemple 4

On reproduit l'exemple 2 à l'échelle industrielle, en utilisant un réacteur de 15 m<sup>3</sup>.

Au bout de 3 heures d'essorage, les plaquettes contiennent un taux d'humidité de 20 % et à la fin de l'essorage, les plaquettes ont un diamètre moyen de 70  $\mu$ m avec une distribution granulométrique très étalée avec 20 % de population de particules ayant un diamètre inférieur à 20  $\mu$ m.

#### Exemple 5

On reprend le mode opératoire décrit à l'exemple 1 à l'exception de la durée de coulée de la cyanamide qui est de 5 heures au lieu de 2 heures et la durée de réaction après la coulée qui est réduite de 8 à 5 heures.

Le rendement ainsi que la pureté des cristaux BAG obtenus sont similaires à ceux de l'exemple 1. Par contre, les cristaux sont plutôt sous forme de plaquettes (cliché N° 3) et la durée d'essorage est plus importante.

#### Exemple 6

On charge à température ambiante dans un réacteur d'un litre, 171,4 g d'une solution aqueuse de cyanamide à 49 % (2 moles) et 300 g d'eau. Le pH de la solution résultante est voisin de 5. On porte ensuite la solution à 40°C, puis on ajoute en 2 heures simultanément 110,9 g d'hydrate d'hydrazine à 99,2 % (2,2 moles) et 75 g (1,7 moles) de CO<sub>2</sub> pour maintenir le pH à environ 7. Le milieu réactionnel est alors maintenu pendant 8 heures à 45°C avec une petite addition de CO<sub>2</sub> pour ajuster le pH à environ 7. La quantité totale de CO<sub>2</sub> ajoutée est de 94,5 g (2,15 moles).

On laisse ensuite refroidir le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante, puis on filtre et on lave le BAG avec 250 ml d'eau. Enfin on le sèche sous vide à une température comprise entre 35 et 40°C.

Après le séchage, on obtient 259 g d'agglomérats de BAG similaire à l'exemple 1, de pureté 99,6 %.

Le rendement brut en bicarbonate d'aminoguanidine est de 95,2 % par rapport au cyanamide.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de bicarbonate d'aminoguanidine à partir  
5 d'une solution aqueuse de cyanamide et d'une solution aqueuse d'hydrate  
d'hydrazine en présence de  $\text{CO}_2$  caractérisé en ce que l'on opère avec un  
léger défaut en cyanamide par rapport à la stœchiométrie.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le  
10 rapport molaire cyanamide/hydrazine mis en jeu est compris entre 0,8 et  
0,99.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le  
15 rapport molaire cyanamide/hydrazine est compris entre 0,85 et 0,95.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce  
que la pH du milieu réactionnel est compris entre 6,5 et 8 et de préférence  
compris entre 7 et 7,3.

20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce  
que la température du milieu réactionnel est comprise entre 35 et 70°C et  
de préférence comprise entre 40 et 50°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce  
25 que l'on ajuste le pH de la solution d'hydrate d'hydrazine à l'aide du  $\text{CO}_2$ ,  
puis on introduit la solution aqueuse de cyanamide.

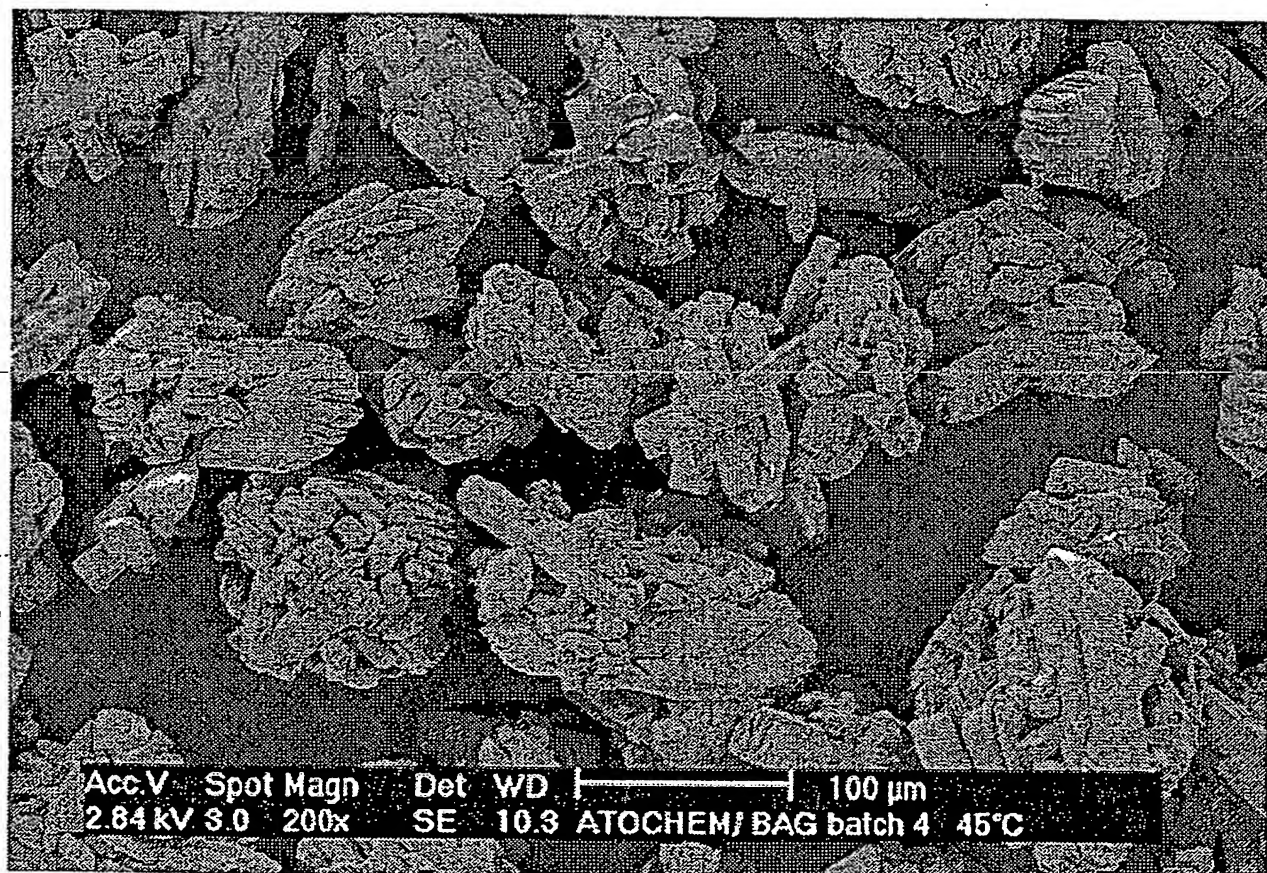
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce  
que l'on ajoute simultanément une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine  
30 et du gaz carbonique à une solution aqueuse de cyanamide.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce  
que la durée de la coulée de cyanamide ou d'hydrate d'hydrazine est  
comprise entre 1 et 3 heures.

35

9. Agglomérats quasi sphériques de cristaux de bicarbonate  
d'aminoguanide de diamètre moyen compris entre 80 et 500  $\mu\text{m}$  et de  
préférence compris entre 100 et 250  $\mu\text{m}$ .

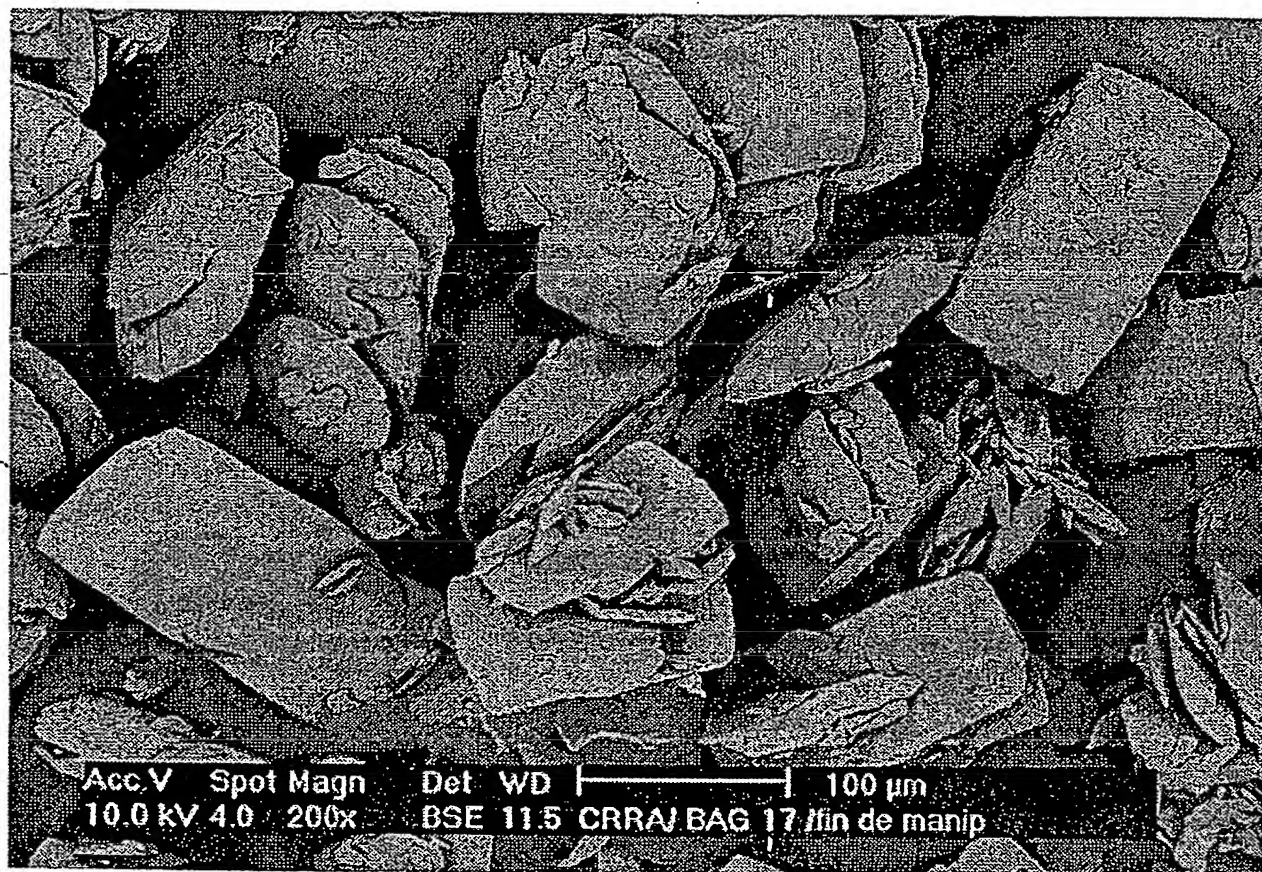




CLICHE N°1 /3

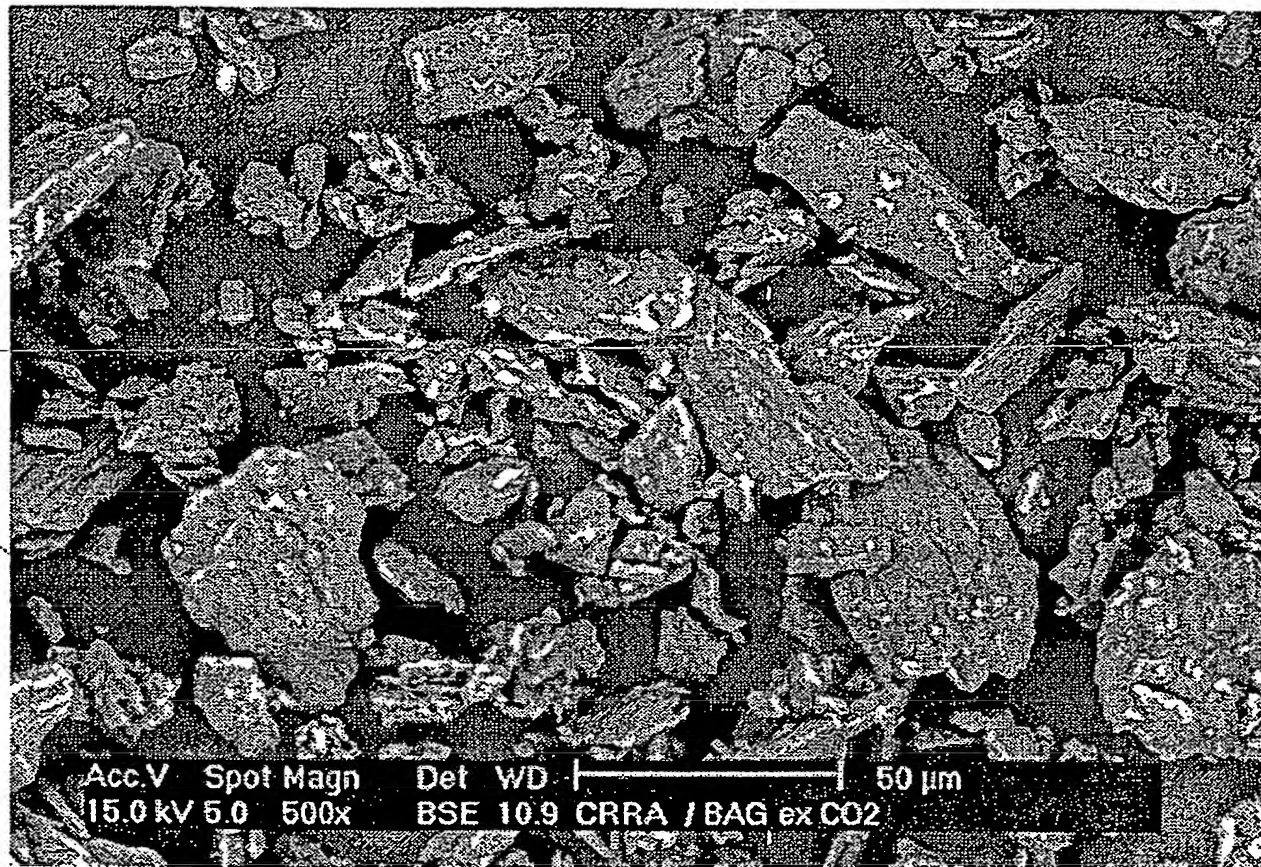
1/3





CLICHE N° 2 /3





CLICHE N° 3 /3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/01579

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C277/02 C07C279/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 249 009 A (PIESTERITZ AGROCHEMIE) 26 August 1987 (1987-08-26) cited in the application claims; examples	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 1983-793499 XP002134581 & SU 981 314 A (MATVEEV L G), 19 December 1982 (1982-12-19) cited in the application abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Pauwels, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01579

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 249009	A	26-08-1987	NONE	
SU 981314	A	15-12-1982	NONE	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 00/01579

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C277/02 C07C279/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DD 249 009 A (PIESTERITZ AGROCHEMIE) 26 août 1987 (1987-08-26) cité dans la demande revendications; exemples	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 1983-793499 XP002134581 & SU 981 314 A (MATVEEV L G), 19 décembre 1982 (1982-12-19) cité dans la demande abrégé	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Pauwels, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01579

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DD 249009	A	26-08-1987	AUCUN	
SU 981314	A	15-12-1982	AUCUN	